

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-274321

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>		識別記号	庁内整理番号	F I			技術表示箇所
G 0 3 F	7/06	5 0 1		G 0 3 F	7/06	5 0 1	
	3/10				3/10	B	
	7/00	5 0 1			7/00	5 0 1	
	7/004	5 1 3			7/004	5 1 3	
	7/027	5 0 2			7/027	5 0 2	
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 26 頁) 最終頁に続く							

(21) 出願番号 特願平8-106304

(22) 出願日 平成8年(1996)4月3日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 桜井 靖也

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 山之内 淳一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(72) 発明者 白土 健太郎

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 柳川 泰男

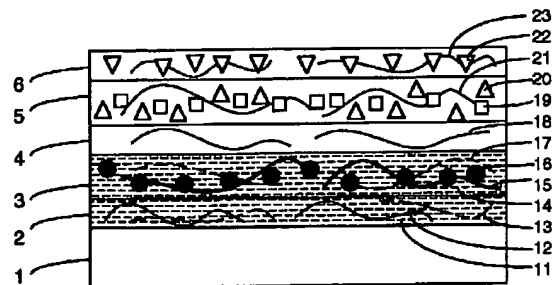
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光材料

(57) 【要約】

【課題】 硬化部の強度を低下させることなく、硬化性層の硬化部と未硬化部との区切りを明確にして、鮮明かつ十分な強度を有する硬化画像を形成する。

【解決手段】 特定のフッ素系コポリマーまたは炭化水素系コポリマーを剥離促進層または硬化性層に添加する。

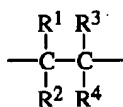


## 【特許請求の範囲】

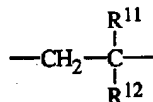
【請求項1】 支持体上に剥離促進層、そして重合性化合物または架橋性ポリマーを含む硬化性層とハロゲン化銀を含む感光性層とが設けられており、さらに還元剤を含み、画像露光する工程、加熱して露光された部分または露光されない部分に対応する硬化部と未硬化部とを硬化性層に形成する工程、そして硬化性層の未硬化部を感光性層と共に支持体および剥離促進層から剥がし取り、硬化部からなる残留画像を支持体上に形成する工程を有する画像形成方法に用いる感光材料であって、剥離促進層または硬化性層が、下記式(I)で表わされる繰り返し単位と下記式(III)で表わされる繰り返し単位とを有するコポリマーを含むことを特徴とする感光材料。

【化1】

(I)



(III)

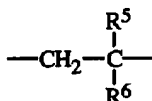


式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、それぞれ水素原子またはフッ素原子であり； $\text{R}^3$  は水素原子、フッ素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基または炭素原子数が1乃至4のフッ素置換アルキル基であり； $\text{R}^4$  はフッ素原子を少なくとも一個含む一価の基であり； $\text{R}^{11}$  は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基であり；そして  $\text{R}^{12}$  は親水性基を少なくとも一個含む一価の基である。

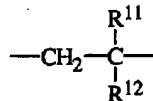
【請求項2】 支持体上に剥離促進層、そして重合性化合物または架橋性ポリマーを含む硬化性層とハロゲン化銀を含む感光性層とが設けられており、さらに還元剤を含み、画像露光する工程、加熱して露光された部分または露光されない部分に対応する硬化部と未硬化部とを硬化性層に形成する工程、そして硬化性層の未硬化部を感光性層と共に支持体および剥離促進層から剥がし取り、硬化部からなる残留画像を支持体上に形成する工程を有する画像形成方法に用いる感光材料であって、剥離促進層または硬化性層が、下記式(II)で表わされる繰り返し単位と下記式(III)で表わされる繰り返し単位とを有するコポリマーを含むことを特徴とする感光材料。

【化2】

(II)



(III)



式中、 $\text{R}^5$  は水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基であり；そして  $\text{R}^6$  は、炭素原子数が7以上の飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数が7以上の芳香族炭

化水素基または飽和脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基を少なくとも一個含む一価の基であり； $\text{R}^{11}$  は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基であり；そして  $\text{R}^{12}$  は親水性基を少なくとも一個含む一価の基である。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ハロゲン化銀、還元剤および重合性化合物または架橋性ポリマーを用いて、支持体上に硬化画像を形成するための感光材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀、還元剤および重合性化合物を含む感光材料を画像露光し、加熱によりハロゲン化銀を現像して、これにより画像状に重合性化合物を重合させてポリマー画像を形成する方法が、特公平3-12307号および同3-12308号の各公報（米国特許4629676号および欧州特許0174634号各明細書）に記載されている。この方法においては、ハロゲン化銀を還元した還元剤の酸化体ラジカル（還元剤の酸化体の分解によって生じるラジカルであってもよい。以下、単に酸化体ラジカルと呼ぶ。）によって重合が開始される。

【0003】上記の画像形成方法は、印刷版やカラープルーフの製造に応用することができる。例えば、印刷版の製造に適した画像形成方法が、特開昭64-17047号公報（米国特許4985339号および欧州特許公開番号0298522A号各明細書）、特開平5-249667号公報（米国特許5122443号および欧州特許公開番号0426192A号各明細書）および特開平4-191856号公報に記載されている。また、カラープルーフの製造に適した画像形成方法が特開平4-338955号公報、特開平5-6003号公報（米国特許5304454号明細書）および特開平6-148892号公報に記載されている。印刷版またはカラープルーフの作成では、重合性化合物に加えて、または代えて架橋性ポリマーを用いてもよい。また、そのような画像形成に用いる感光材料は、ハロゲン化銀を含む感光性層と重合性化合物を含む硬化性層が別々に設けられている場合が多い。

【0004】以上のような画像形成方法では、感光材料の画像露光および熱現像により硬化性層に硬化部と未硬化部とを形成する。この硬化部と未硬化部との物理的あるいは化学的な性質の違いを利用して最終的な画像を得る。例えば、上記特開昭64-17047号、同4-191856号および同5-249667号の各公報に記載の方法では、未硬化部をアルカリ性の溶出液を用いて除去し、硬化部からなる硬化画像を形成する。また、上記特開平5-6003号公報記載の方法では、硬化性層の上に除去シートを密着させて、未硬化部を除去シート

に付着させて除去し、硬化部からなる硬化画像を形成する。さらに、上記特開平6-148892号公報記載の方法では、硬化性層をその下に設けられている剥離層と共に受像材料に転写して、転写された未硬化部にトナーを付着させてトナー画像を受像材料上に形成する。

【0005】さらに、特開平6-242618号公報には、支持体上に剥離促進層が設けられており、その上に硬化性層および感光性層が設けられており、硬化性層が重合性化合物または架橋性ポリマーを含み、感光性層がハロゲン化銀を含み、そして硬化性層または感光性層が還元剤を含む感光材料を用いる画像形成方法が開示されている。この方法は、感光材料を画像露光する工程、感光材料を加熱して硬化性層に硬化部と未硬化部とを形成する工程、そして硬化性層の未硬化部を感光性層と共に、支持体および剥離促進層から剥離して硬化部からなる画像を形成する工程を有する。上記公報記載の方法によると、液体処理を全く行なうことなく感光材料上に硬化画像を形成することができる。ただし、この方法では、硬化部と未硬化部との区切りが不充分で、未硬化部のみを選択的に剥離することが難しかった。従って、得られる硬化画像の画質に問題があった。具体的には、得られた画像にギザつきや変形が観察された。特開平7-295223号公報では、上記の硬化画像の画質の問題を解決するため、硬化性層のバインダーと同量以上の着色剤を硬化性層に添加することを提案している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】特開平7-295223号公報記載の発明に従い、多量の着色剤を硬化性層に添加すると、硬化性層の硬化部と未硬化部との区切りが明確になり、鮮明な硬化画像を形成することができる。ところが、本発明者が研究を進めたところ、多量の着色剤を硬化性層に添加すると、別の問題が発生することが判明した。すなわち、多量の着色剤を含む硬化性層から形成した硬化画像は、機械的強度が不充分である。硬化画像を印刷版として使用する場合には、その機械的な強度が特に重要である。従って、上記公報記載の方法に従い形成した硬化画像は、印刷版として使用するためには、耐刷性が不充分であった。本発明の目的は、硬化部の強度を低下させることなく、硬化性層の硬化部と未硬化部との区切りを明確にして、鮮明かつ十分な強度を有する硬化画像を形成することができる感光材料を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、下記

(1) または (2) の感光材料により達成された。

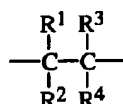
(1) 支持体上に剥離促進層、そして重合性化合物または架橋性ポリマーを含む硬化性層とハロゲン化銀を含む感光性層とが設けられており、さらに還元剤を含み、画像露光する工程、加熱して露光された部分または露光されない部分に対応する硬化部と未硬化部とを硬化性層に

形成する工程、そして硬化性層の未硬化部を感光性層と共に支持体および剥離促進層から剥がし取り、硬化部からなる残留画像を支持体上に形成する工程を有する画像形成方法に用いる感光材料であって、剥離促進層または硬化性層が、下記式 (I) で表わされる繰り返し単位と下記式 (III) で表わされる繰り返し単位とを有するコポリマーを含むことを特徴とする感光材料。

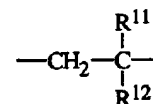
【0008】

【化3】

(I)



(III)



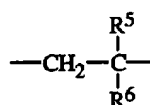
【0009】式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、それぞれ水素原子またはフッ素原子であり； $\text{R}^3$  は水素原子、フッ素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基または炭素原子数が1乃至4のフッ素置換アルキル基であり； $\text{R}^4$  はフッ素原子を少なくとも一個含む一価の基であり； $\text{R}^{11}$  は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基であり；そして  $\text{R}^{12}$  は親水性基を少なくとも一個含む一価の基である。

【0010】(2) 支持体上に剥離促進層、そして重合性化合物または架橋性ポリマーを含む硬化性層とハロゲン化銀を含む感光性層とが設けられており、さらに還元剤を含み、画像露光する工程、加熱して露光された部分または露光されない部分に対応する硬化部と未硬化部とを硬化性層に形成する工程、そして硬化性層の未硬化部を感光性層と共に支持体および剥離促進層から剥がし取り、硬化部からなる残留画像を支持体上に形成する工程を有する画像形成方法に用いる感光材料であって、剥離促進層または硬化性層が、下記式 (II) で表わされる繰り返し単位と下記式 (III) で表わされる繰り返し単位とを有するコポリマーを含むことを特徴とする感光材料。

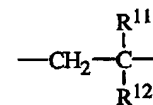
【0011】

【化4】

(II)



(III)



【0012】式中、 $\text{R}^5$  は水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基であり；そして  $\text{R}^6$  は、炭素原子数が7以上の飽和脂肪族炭化水素基、炭素原子数が7以上の芳香族炭化水素基または飽和脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基を少なくとも一個含む一価の基であり； $\text{R}^{11}$  は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基であり；そして  $\text{R}^{12}$  は親水性基を少なくとも一個含む一価の基である。

【0013】

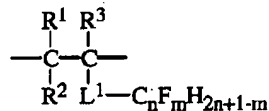
【発明の効果】本発明者の研究により、上記の特定のコポリマーを剥離促進層または硬化性層に添加すると、硬化性層の硬化部と未硬化部との区切りが明確になることが判明した。コポリマーは、硬化性層の未硬化部と剥離促進層との密着強度を選択的に（硬化部と剥離促進層との密着強度を低下させることなく）低下させる作用を有している。その結果、本発明の感光材料を用いると、鮮明な硬化画像を形成することができる。さらに、上記のコポリマーは、硬化部の機械的強度を低下させることもない。従って、本発明に従い形成した硬化画像は、印刷版として使用する場合でも、十分な耐刷性を有している。

【0014】なお、本発明と同様のコポリマーが特開平1-248153号公報と特開平2-187755号公報に開示されている。ただし、各公報記載の発明では、コポリマーを剥離型拡散転写真要素の剥離層に添加している。この剥離層は、写真要素の受像シートと感光シートとの間の受像シート側に設けられ、色素が拡散転写後に、二枚のシートの剥離を容易にする機能を有する。上記のコポリマーは、色素の拡散転写を阻害しない剥離層の構成成分として提案されている。これと同様のコポリマーが、本発明のような硬化画像を形成する画像形成方法において、硬化性層の硬化部と未硬化部との区切りを明確にする作用を有していることは、全く予想外の効果であった。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の感光材料では、剥離促進層または硬化性層に特定のコポリマーを添加する。第一\*

(Ia)



【0019】式(Ia)および(Ib)において、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  は、式(I)と同様の定義を有する。式(Ia)および(Ib)において、 $\text{L}^1$  は単結合であるか、あるいは $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NR}^{41}-$  ( $\text{R}^{41}$ は、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基または炭素原子数が1乃至4のフッ素置換アルキル基である)、 $-\text{SO}_2-$ 、アルキレン、フッ素置換アルキレン、フェニレンおよびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基である。以下に、組み合わせにより形成される二価の連結基の例を挙げる。

【0020】

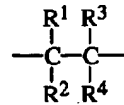
$\text{L}^{11}$  :  $-\text{O}-$ フッ素置換アルキレン $-\text{O}-$   
 $\text{L}^{12}$  :  $-\text{CO}-\text{O}-$ アルキレン $-\text{O}-$   
 $\text{L}^{13}$  :  $-\text{O}-\text{CO}-$ アルキレン $-\text{O}-$

\*の態様の(フッ素系)コポリマーは、下記式(I)で表わされる(フッ素含有)繰返し単位と下記式(III)で表わされる(親水性)繰返し単位とを有する。

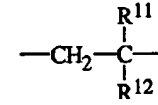
【0016】

【化5】

(I)



(III)

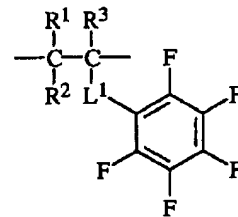


【0017】式(I)において、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、それぞれ水素原子またはフッ素原子である。水素原子の方が好ましい。式(I)において、 $\text{R}^3$  は水素原子、フッ素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基または炭素原子数が1乃至4のフッ素置換アルキル基である。水素原子、フッ素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基が好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基がさらに好ましく、水素原子またはメチルが最も好ましい。式(I)において、 $\text{R}^4$  はフッ素原子を少なくとも一個含む一価の基である。 $\text{R}^4$  は、フッ素置換アルキル基またはフッ素置換アリール基(例、ペンタフルオロフェニル)を含む一価の基であることが好ましい、フッ素置換アルキル基を含む一価の基であることが好ましい。好ましいフッ素含有繰返し単位を、下記式(Ia)および(Ib)で示す。

【0018】

【化6】

(Ib)



\* $\text{L}^{14}$  :  $-\text{CO}-\text{O}-$ アルキレン $-\text{NR}^{41}-\text{SO}_2-$

$\text{L}^{15}$  :  $-\text{CO}-\text{O}-$ アルキレン $-\text{NR}^{41}-\text{CO}-$

$\text{L}^{16}$  :  $-\text{CO}-\text{NR}^{41}-$ アルキレン $-\text{O}-$

$\text{L}^{17}$  :  $-\text{フェニレン}-\text{CO}-\text{O}-$ アルキレン $-\text{O}-$

$\text{L}^{18}$  :  $-\text{フェニレン}-$ アルキレン $-\text{O}-\text{CO}-$ アルキレン $-\text{O}-$

$\text{L}^{19}$  :  $-\text{CO}-\text{O}-$ アルキレン $-\text{NR}^{41}-\text{CO}-$

$\text{L}^{20}$  :  $-\text{O}-\text{CO}-$

$\text{L}^{21}$  :  $-\text{CO}-\text{O}-$ アルキレン $-\text{O}-\text{CO}-$ アルキレン $-\text{O}-$

二価の連結基としては、 $\text{L}^{12}$ 、 $\text{L}^{13}$ 、 $\text{L}^{16}$ 、 $\text{L}^{17}$ および $\text{L}^{21}$ が特に好ましい。

【0021】上記アルキレンおよびフッ素置換アルキレンの炭素原子数は、1乃至4であることが好ましい。ア

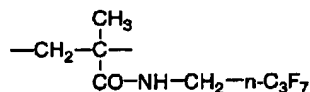
7

ルキレンおよびフッ素置換アルキレンは、分岐を有していてもよい。アルキレンはヒドロキシルを置換基として有してもよい。フッ素置換アルキレンは、アルキレンに含まれる水素原子の全てがフッ素原子に置換されていることが好ましい。式(Ia)において、nは0から10までの整数であり、そして、mは1から2n+1までの整数である。mは、2n(n=0を除く)または2n+1であることが特に好ましい。フッ素含有繰り返し単位の例を以下に挙げる。

【0022】

【化7】

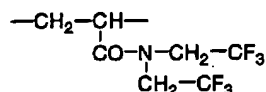
I-1



【0023】

【化8】

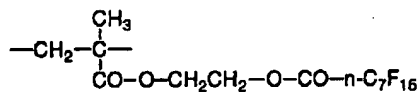
I-2



【0024】

【化9】

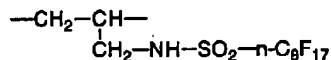
I-3



【0025】

【化10】

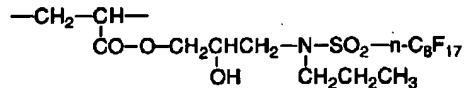
I-4



【0026】

【化11】

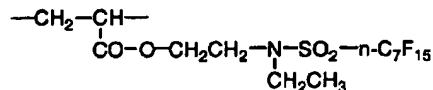
I-5



【0027】

【化12】

I-6

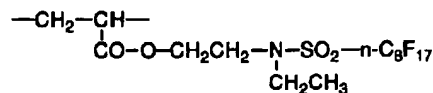


【0028】

8

【化13】

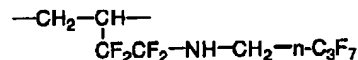
I-7



【0029】

【化14】

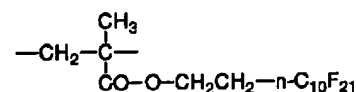
I-8



【0030】

【化15】

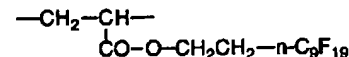
I-9



【0031】

【化16】

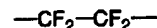
I-10



【0032】

【化17】

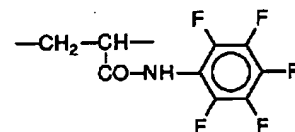
I-11



【0033】

【化18】

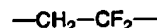
I-12



【0034】

【化19】

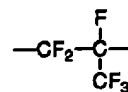
I-13



【0035】

【化20】

I-14



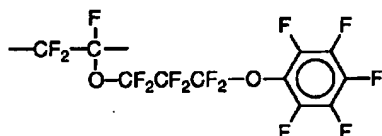
【0036】

【化21】

50

9

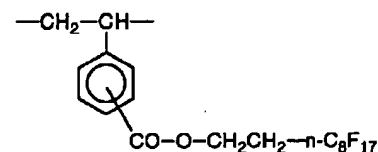
I-15



【0037】

【化22】

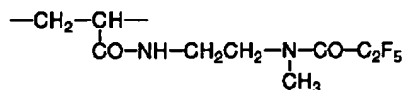
I-16



【0038】

【化23】

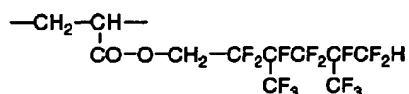
I-17



【0039】

【化24】

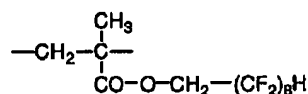
I-18



【0040】

【化25】

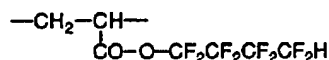
I-19



【0041】

【化26】

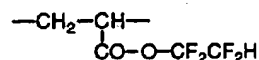
I-20



【0042】

【化27】

I-21

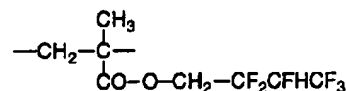


【0043】

【化28】

10

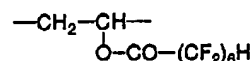
I-22



【0044】

【化29】

I-23



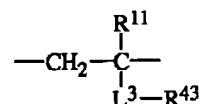
10

【0045】以上の式(I)で表わされるフッ素含有繰り返し単位は、フッ素系コポリマー中に1乃至90重量%の割合で含まれていることが好ましく、10乃至70重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。コポリマーは、二種類以上のフッ素含有繰り返し単位を含むことができる。前記式(III)において、R<sup>11</sup>は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基である。水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基が好ましく、水素原子またはメチルが特に好ましい。式(III)において、R<sup>12</sup>は親水性基を少なくとも一個含む一価の基である。この「親水性」の強さは、式(III)で表わされる繰り返し単位のみからなるホモポリマーが水またはアルカリ水溶液に可溶となる程度であることが好ましい。具体的には、蒸留水または1モル/リットルの水酸化ナトリウム水溶液に対し、そのホモポリマーが10重量%以上の濃度で可溶であることが好ましい。好ましい親水性繰り返し単位を、下記式(IIIa)で示す。

【0046】

30 【化30】

(IIIa)



【0047】式(IIIa)において、R<sup>11</sup>は、式(III)と同様の定義を有する。式(IIIa)において、L<sup>3</sup>は単結合であるか、あるいは—O—、—CO—、—NR<sup>42</sup>—(R<sup>42</sup>は、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基である)、アルキレン、フェニレンおよびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基である。以下に、組み合わせにより形成される二価の連結基の例を挙げる。

【0048】L<sup>31</sup>: —CO—O—アルキレン—O—CO—アルキレン—

L<sup>32</sup>: —CO—NR<sup>42</sup>—アルキレン—

L<sup>33</sup>: —CO—O—アルキレン—

上記アルキレンの炭素原子数は、1乃至4であることが好ましい。アルキレンは、分岐を有していてもよい。式

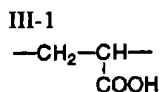
50 (IIIa)において、R<sup>43</sup>は、カルボキシル、スルホ、カ

11

ルバモイルまたは親水性複素環（例、モルホリン環、ピロリドン環）残基である。カルボキシルおよびスルホは塩の状態であってもよい。塩を構成する対イオンとしては、アルカリ金属（例、カリウム、ナトリウム）が好ましい。カルバモイルはアルキル基により置換されていてもよい。ただし、カルバモイルを置換するアルキル基の総炭素原子数は、4以下であることが好ましい。親水性繰り返し単位の例を以下に挙げる。

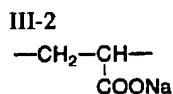
【0049】

【化31】



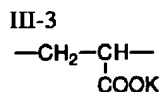
【0050】

【化32】



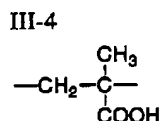
【0051】

【化33】



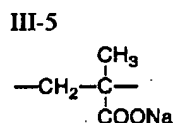
【0052】

【化34】



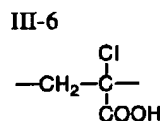
【0053】

【化35】



【0054】

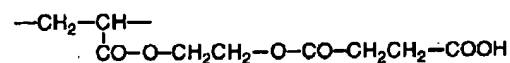
【化36】



【0055】

【化37】

III-7

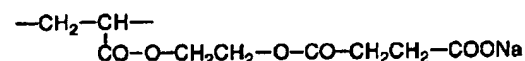


【0056】

【化38】

12

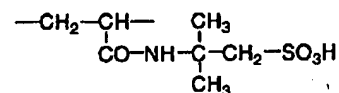
III-8



【0057】

【化39】

III-9

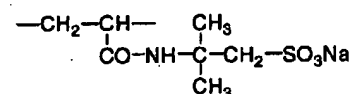


10

【0058】

【化40】

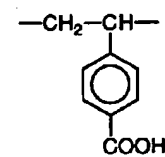
III-10



【0059】

【化41】

III-11

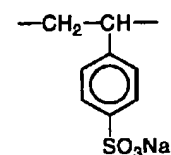


20

【0060】

【化42】

III-12

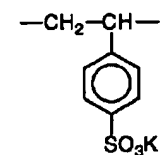


30

【0061】

【化43】

III-13

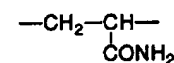


40

【0062】

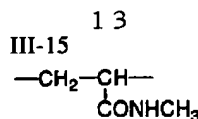
【化44】

III-14



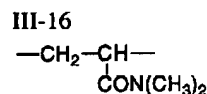
【0063】

【化45】



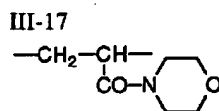
【0064】

【化46】



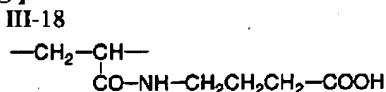
【0065】

【化47】



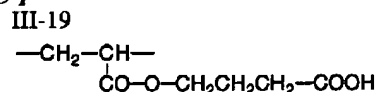
【0066】

【化48】



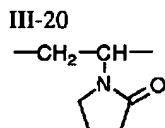
【0067】

【化49】



【0068】

【化50】



【0069】以上の式(III)で表わされる親水性繰り返し単位は、フッ素系コポリマー中に10乃至99重量%の割合で含まれていることが好ましく、30乃至90重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。コポリマーは、二種類以上の親水性繰り返し単位を含むことができる。

【0070】フッ素系コポリマーは、さらに他の繰り返し単位を含んでもよい。他の繰り返し単位も、エチレン性不飽和モノマーから誘導される。そのようなエチレン性不飽和モノマーとしては、アクリル酸エステル、 $\alpha$ -アルキルアクリル酸エステル(例、メタクリル酸エステル)、アクリルアミド、 $\alpha$ -アルキルアクリルアミド(例、メタクリルアミド)、ビニルエステル(例、酢酸ビニル)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジエン類(例、ブタジエン、イソプレン)、芳香族ビニル化合物(例、スチレン)、ピリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例、ビニルエチルエーテル)、エチレン、プロピレン、1-ブテンやイソブテンが用いら

14

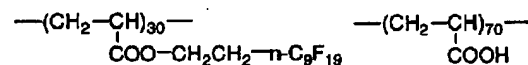
れる。アクリル酸エステルの例には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレートおよび2-(2-メトキシ)エトキシエチルアクリレートが含まれる。メタクリル酸エステルの例には、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレートおよび2-*n*-プロピルオキシエチルメタクリレートが含まれる。アクリルアミドの例には、*n*-ブチルアクリルアミド、*t*-ブチルアクリルアミドおよびジアセトンアクリルアミドが含まれる。

【0071】コポリマー中の他の繰り返し単位の割合は、60重量%未満であることが好ましく、30重量%未満であることがさらに好ましい。以下にフッ素系コポリマーの例を示す。

【0072】

【化51】

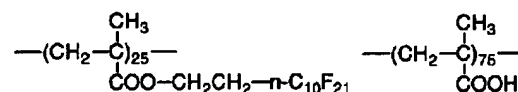
CP-1



【0073】

【化52】

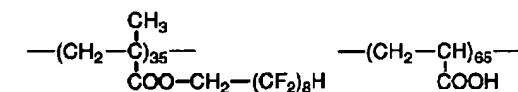
CP-2



【0074】

【化53】

CP-3



【0075】

【化54】

CP-4



【0076】

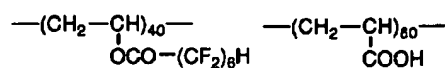
【化55】



15

16

CP-5

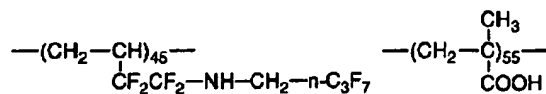


\* 【0077】

【化56】

\*

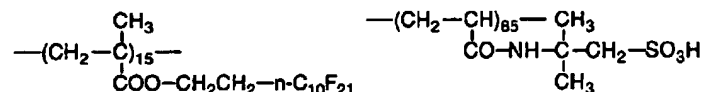
CP-6



【0078】

※ ※ 【化57】

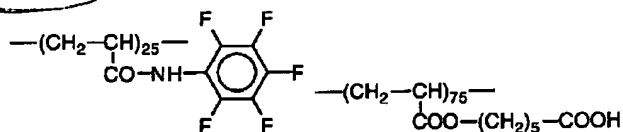
CP-7



【0079】

★ ★ 【化58】

CP-8



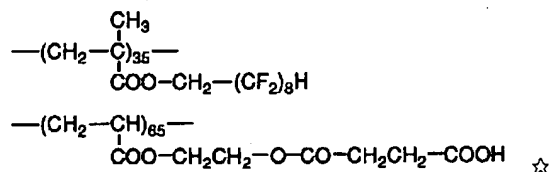
【0080】

☆ 【0081】

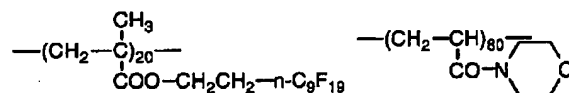
【化59】

【化60】

CP-9



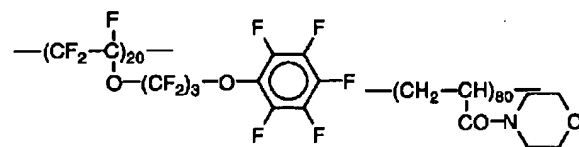
CP-10



【0082】

◆ ◆ 【化61】

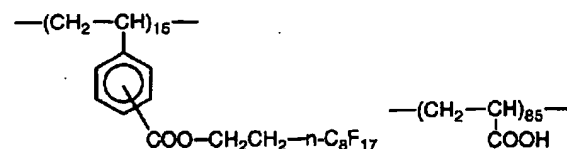
CP-11



【0083】

\* \* 【化62】

CP-12

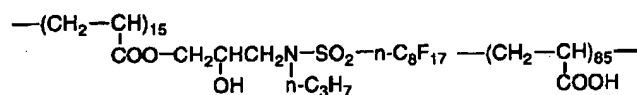


【0084】

※ ※ 【化63】

17  
CP-13

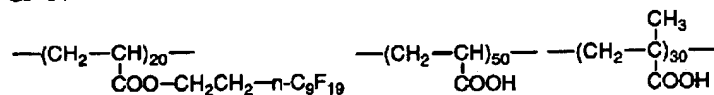
18



【0085】

\* \* 【化64】

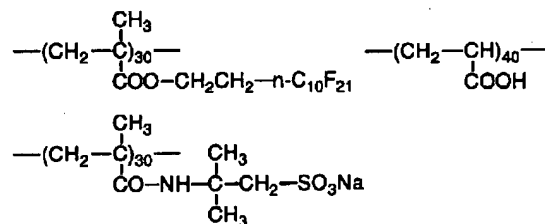
CP-14



【0086】

※ ※ 【化65】

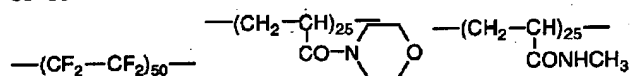
CP-15



【0087】

★20★ 【化66】

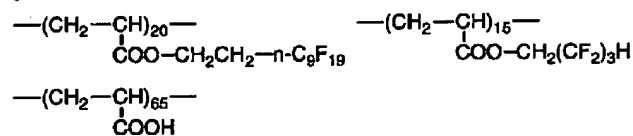
CP-16



【0088】

☆ ☆ 【化67】

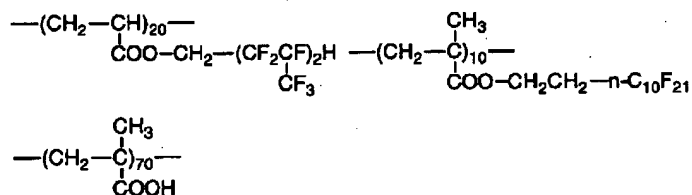
CP-17



【0089】

◆ ◆ 【化68】

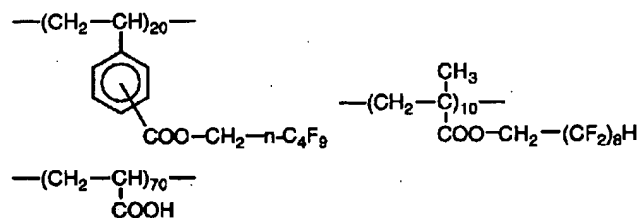
CP-18



【0090】

\* 40 \* 【化69】

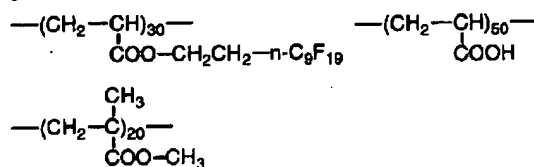
CP-19



【0091】

【化70】

CP-20

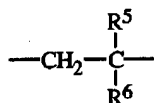


【0092】第二の態様の（炭化水素系）コポリマーは、下記式（II）で表わされる（炭化水素含有）繰り返し単位と下記式（III）で表わされる（親水性）繰り返し単位とを有する。

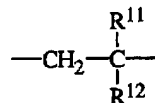
【0093】

【化71】

(II)

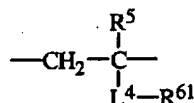


(III)



【0094】式（II）において、R<sup>5</sup> は、水素原子または炭素原子数が1乃至4のアルキル基である。水素原子またはメチルが特に好ましい。式（II）において、R<sup>6</sup> は、炭素原子数が7以上の飽和脂肪族炭化水素基、炭素\*

(IIa)

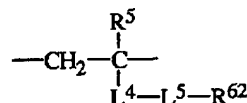


\*原子数が7以上の芳香族炭化水素基または飽和脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基を少なくとも一個含む一価の基である。飽和脂肪族炭化水素基は、アルキル基およびアルキレン基を意味する。芳香族炭化水素基は、アリール基およびアリーレン基を意味する。飽和脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合してなる基は、アルキル置換アリール基、アラルキル基およびアラルキレン基を意味する。アルキル基（アルキル置換アリール基のアルキル部分を含む）とアルキレン基（アラルキル基とアラルキレン基のアルキレン部分を含む）は、分岐を有してもよい。これらの炭化水素基はR<sup>6</sup>の末端に位置すること、すなわちアルキル基、アリール基、アリール置換アルキル基およびアラルキル基が好ましい。アルキル基、アリール置換アルキル基およびアラルキル基がさらに好ましい。これらの炭化水素基の炭素原子数は、10以上であることが好ましい。好ましい炭化水素含有繰り返し単位を、下記式（IIa）および（IIb）で示す。

【0095】

【化72】

(IIb)



【0096】式（IIa）および（IIb）において、R<sup>5</sup> は、式（II）と同様の定義を有する。式（IIa）および（IIb）において、L<sup>4</sup> は単結合であるか、あるいは一〇、---CO---、---NR<sup>44</sup>---（R<sup>44</sup>は、水素原子、炭素原子数が1乃至4のアルキル基または炭素原子数が1乃至4のフッ素置換アルキル基である）、---SO<sub>2</sub>---、炭素原子数が6以下のアルキレン基、フェニレンおよびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基である。以下に、組み合わせにより形成される二価の連結基の例を挙げる。

【0097】L<sup>41</sup>: ---CO---O---L<sup>42</sup>: ---CO---O---アルキレン---O---CO---L<sup>43</sup>: ---CO---NR<sup>44</sup>---L<sup>44</sup>: ---O---CO---L<sup>45</sup>: ---フェニレン---CO---O---L<sup>46</sup>: ---フェニレン---CO---NR<sup>44</sup>---L<sup>47</sup>: ---フェニレン---SO<sub>2</sub>---NR<sup>44</sup>---

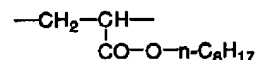
【0098】上記アルキレンの炭素原子数は、1乃至4であることが好ましい。アルキレンは、分岐を有してもよい。式（IIa）において、nは0から10までの整数であり、そして、mは1から2n+1までの整数である。mは、2n（n=0を除く）または2n+1であることが特に好ましい。式（IIa）において、R<sup>61</sup>は、※50

※炭素原子数が7以上のアルキル基、アルキル置換アリール基またはアラルキル基である。式（IIb）において、L<sup>5</sup> は、炭素原子数が7以上のアルキレン基またはアラルキレン基である。式（IIb）において、R<sup>62</sup>は、炭素原子数が6以下のアルキル基である。炭化水素含有繰り返し単位の例を以下に挙げる。

【0099】

【化73】

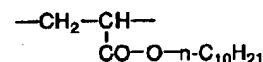
II-1



【0100】

【化74】

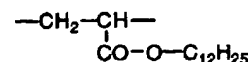
II-2



【0101】

【化75】

II-3



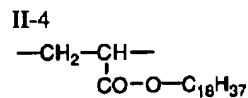
【0102】

(12)

特開平9-274321

21

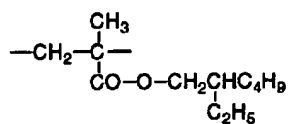
【化76】



【0103】

【化77】

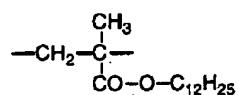
II-5



【0104】

【化78】

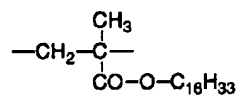
II-6



【0105】

【化79】

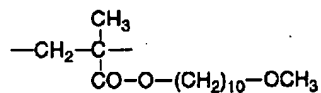
II-7



【0106】

【化80】

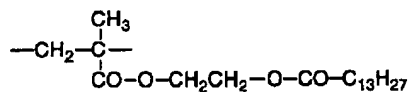
II-8



【0107】

【化81】

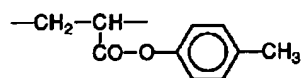
II-9



【0108】

【化82】

II-10

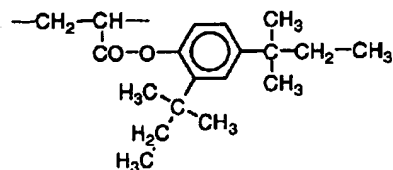


【0109】

【化83】

22

II-11

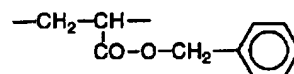


【0110】

【化84】

II-12

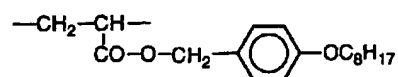
10



【0111】

【化85】

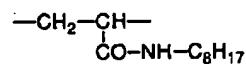
II-13



【0112】

20 【化86】

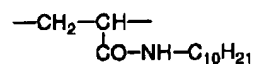
II-14



【0113】

【化87】

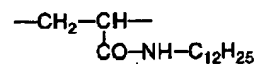
II-15



【0114】

30 【化88】

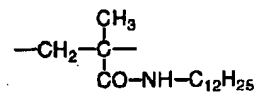
II-16



【0115】

【化89】

II-17

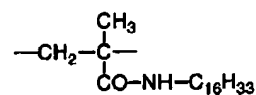


40

【0116】

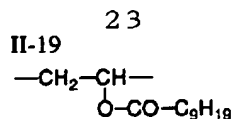
【化90】

II-18



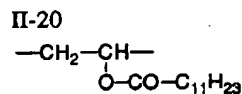
【0117】

【化91】



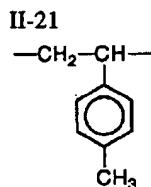
【0118】

【化92】



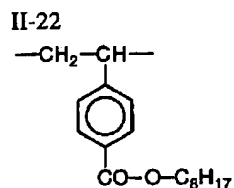
【0119】

【化93】



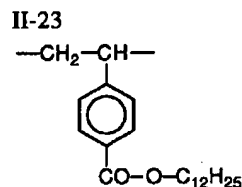
【0120】

【化94】



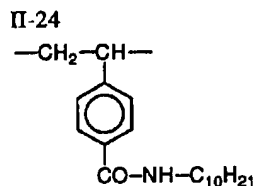
【0121】

【化95】



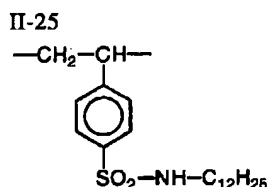
【0122】

【化96】



【0123】

【化97】



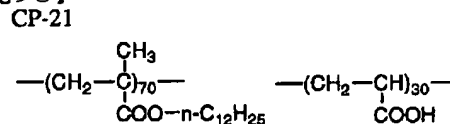
24

【0124】以上の式(II)で表わされる炭化水素含有繰返し単位は、炭化水素系コポリマー中に1乃至90重量%の割合で含まれていることが好ましく、10乃至70重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。コポリマーは、二種類以上の炭化水素含有繰返し単位を含むことができる。前記式(III)で表わされる親水性繰返し単位は、フッ素系コポリマーで説明した親水性繰返し単位と同様である。親水性繰返し単位は、炭化水素系コポリマー中に10乃至99重量%の割合で含まれていることが好ましく、30乃至90重量%の割合で含まれていることがさらに好ましい。コポリマーは、二種類以上の親水性繰返し単位を含むことができる。

【0125】炭化水素系コポリマーは、さらに他の繰返し単位を含んでもよい。他の繰返し単位については、フッ素系コポリマーで説明した他の繰返し単位と同様である。コポリマー中の他の繰返し単位の割合は、60重量%未満であることが好ましく、30重量%未満であることがさらに好ましい。以下に炭化水素系コポリマーの例を示す。

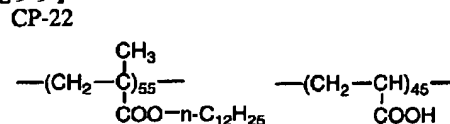
【0126】

【化98】



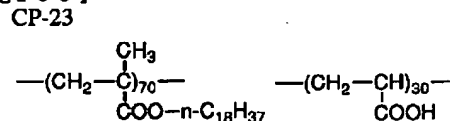
【0127】

【化99】



【0128】

【化100】



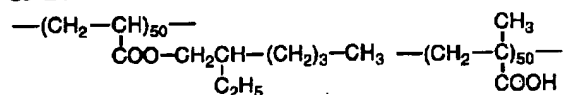
【0129】

【化101】

25

26

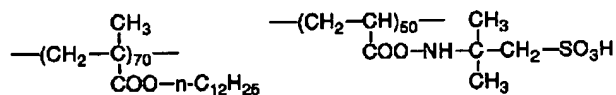
CP-24



【0130】

\* \* 【化102】

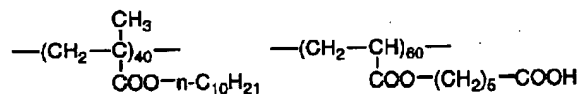
CP-25



【0131】

※ ※ 【化103】

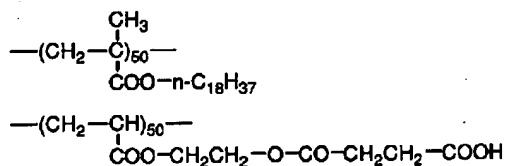
CP-26



【0132】

【化104】

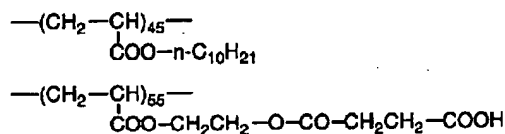
CP-27



【0133】

【化105】

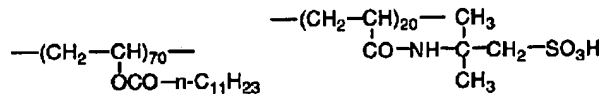
CP-28



【0134】

【化106】

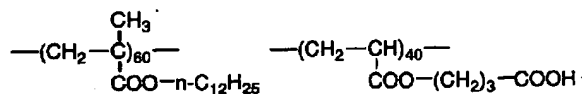
CP-32



【0138】

☆40☆ 【化110】

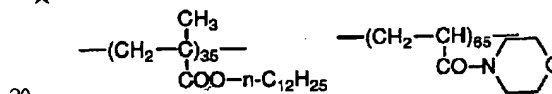
CP-33



【0139】

【化111】

★ CP-29

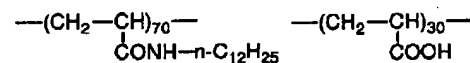


20

【0135】

【化107】

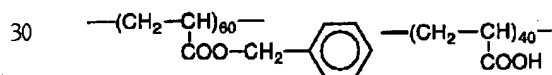
CP-30



【0136】

【化108】

CP-31

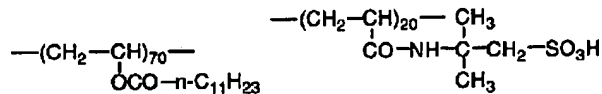


30

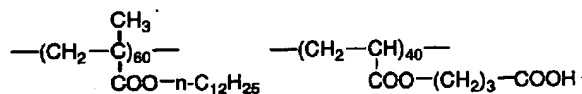
【0137】

★ 【化109】

CP-32

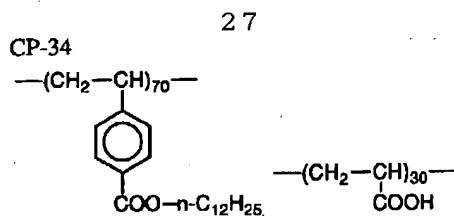


CP-33



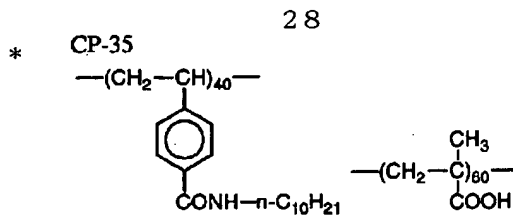
(15)

特開平9-274321



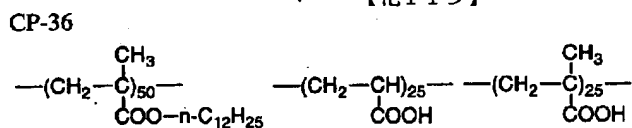
【0140】

【化112】



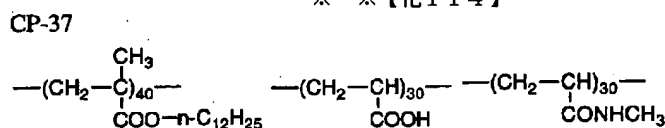
【0141】

【化113】



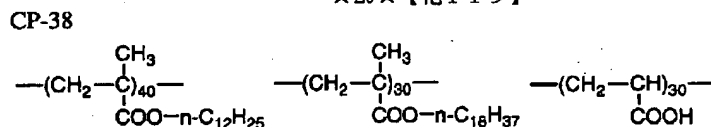
【0142】

※ ※【化114】



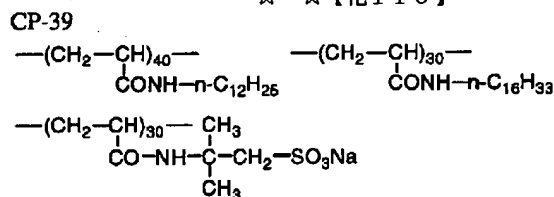
【0143】

★20★【化115】



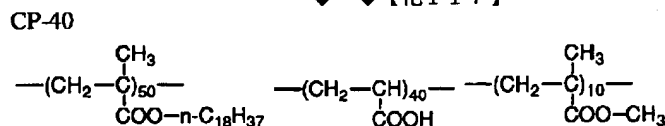
【0144】

☆ ☆【化116】



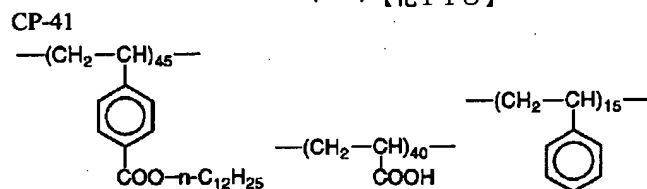
【0145】

◆ ◆【化117】



【0146】

\* \*【化118】



【0147】本発明に用いるフッ素系または炭化水素系コポリマーは、一般的なラジカル重合法で合成することができる。具体的な合成方法としては、溶液重合法、乳化重合法および懸濁重合法が好ましく、溶液重合法が特に好ましい。類似のコポリマーの合成例は、特開平1-※50

※248153号および同2-187755号の各公報に記載がある。コポリマーの分子量は、1000乃至100万であることが好ましく、3000乃至30万であることがさらに好ましい。

【0148】本発明の画像形成方法では、以上のフッ素

系または炭化水素系コポリマーを剥離促進層または硬化性層に添加する。剥離促進層および硬化性層の双方に添加することが好ましい。なお、以上のコポリマーは、剥離促進層と硬化性層以外の層（例、感光性層、中間層）には添加しない。二種類以上のコポリマーを併用してもよい。コポリマーの使用量は、添加する剥離促進層または硬化性層の全量に対して、1乃至80重量%の範囲であることが好ましく、3乃至30重量%の範囲であることがさらに好ましい。

【0149】次に、図面を引用しながら、本発明を説明する。図1は、本発明の感光材料の好ましい態様を示す断面模式図である。図1に示されるように、支持体

(1)の上に、剥離促進層(2)、硬化性層(3)、中間層(4)、感光性層(5)およびオーバーコート層(6)が順次設けられている。剥離促進層(2)は、重合性化合物(11)、親水性ポリマー(12)、本発明のコポリマー(13)を含む。硬化性層(3)は、重合性化合物(14)、架橋性ポリマー(15)、顔料(16)および本発明のコポリマー(17)を含む。中間層(4)は、親水性ポリマー(18)を含む。感光性層(5)は、ハロゲン化銀(19)、還元剤(20)および親水性ポリマー(21)を含む。オーバーコート層は、塩基プレカーサー(22)および親水性ポリマー(23)を含む。

【0150】図2は、画像形成方法の画像露光の工程を示す断面模式図である。図2に示されるように、感光材料を画像露光(24)すると、露光部のハロゲン化銀に潜像(25)に潜像が形成される。これに対して、未露光部のハロゲン化銀(19)には変化がない。図3は、画像形成方法の熱現像の工程を示す断面模式図である。図3に示されるように、感光材料を加熱(26)すると、次の3種類の反応が連続して進行する。

(a) オーバーコート層(6)に含まれる塩基プレカーサーから塩基(27)が放出される。塩基は、感光性層(5)に移動して、感光性層の雰囲気をも塩基性にする。  
(b) 露光部の感光性層内で、還元剤の作用により潜像が形成されたハロゲン化銀が現像され、その結果として銀画像(28)が形成される。それに伴い、還元剤の酸化体ラジカル(29)が形成される。酸化体ラジカルは、中間層(4)を経て、硬化性層(3)や剥離促進層(2)に移動する。

(c) 酸化体ラジカルの作用で、露光部の硬化性層に含まれる重合性化合物が重合し、かつ架橋性ポリマーが架橋して、硬化部(30)が形成される。同時に、露光部の剥離促進層に含まれる重合性化合物も重合する(31)。その結果として、露光部において、硬化性層と剥離促進層が接着する。これに対して、未露光部の硬化性層と剥離促進層には実質的な変化はない。

【0151】図4は、画像形成方法の剥離の工程を示す断面模式図である。図4に示されるように、オーバーコ

ート層(6)、感光性層(5)および中間層(4)を、支持体(1)および剥離促進層(2)から剥離すると、硬化性層の未硬化部が中間層に付着し、硬化性層の硬化部が剥離促進層に付着する。本発明のコポリマー(13)および(17)は、硬化性層の未硬化部と剥離促進層との接着力を低下させ、分離を促進する作用を有する。以下、画像形成方法の各工程、感光材料の層構成および感光材料の各成分について順次説明する。

【0152】[画像露光工程] 画像露光は、光センサーであるハロゲン化銀(増感色素)の分光感度に応じた波長の光を放出する光源を用いて行う。光源の例としては、タングステンランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、キセノンフラッシュランプ、水銀ランプ、カーボンアークランプ等のランプ、各種のレーザー(例、半導体レーザー、ヘリウムネオンレーザー、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、YAGレーザー)、発光ダイオード、陰極線管などを挙げることができる。露光波長は、可視光、近紫外光、近赤外光が一般的であるが、X線、電子ビームを用いてもよい。露光量は、一般に、0.01乃至10000  $\text{erg}/\text{cm}^2$ 、より好ましくは0.1乃至1000  $\text{erg}/\text{cm}^2$  の範囲である。なお、支持体が透明である場合は、支持体の裏側から支持体を通して露光することもできる。

【0153】[熱現像工程] 熱現像は、感光材料を加熱した物体(例えば、金属の板、ブロック、ローラー)に密着する方法、加熱した液体に浸漬する方法や赤外線を照射する方法によって行うことができる。加熱温度は、好ましくは70乃至200℃、より好ましくは100乃至150℃の範囲である。加熱時間は1乃至200秒、より好ましくは5乃至60秒の範囲である。還元剤またはその酸化体の重合禁止作用を利用して硬化画像を形成する場合は、重合開始剤から均一にラジカルを発生させる必要がある。熱重合開始剤を用いた場合は、熱現像時の加熱でラジカルを発生させることができるので、加熱は一回でよい。光重合開始剤を用いた場合は、ラジカルを発生させるために、熱現像後に、全面露光する必要がある。この際の光は、光重合開始剤の吸収する波長を有していなければならない。光源としては、前記の画像露光に用いる光源として例示したものから、適宜、選択することができる。露光量は10<sup>3</sup>乃至10<sup>7</sup>  $\text{erg}/\text{cm}^2$  の範囲である。

【0154】[剥離工程] 剥離工程では、硬化性層の未硬化部を感光性層と共に、支持体および剥離促進層から剥離して硬化部からなる画像を形成する。剥離工程は、通常の方法により簡単に実施できる。

【0155】[感光材料の層構成] 感光材料は、支持体上に、剥離促進層、硬化性層および感光性層を有する。層の配列順序は、支持体、剥離促進層、硬化性層として感光性層の順であるか、あるいは、支持体、剥離促進層、感光性層そして硬化性層の順である。前者の方が好



ましい。感光材料には、オーバーコート層や中間層を設けてもよい。最も好ましい感光材料の層配列は、図1で説明した支持体、剥離促進層、硬化性層、中間層、感光性層そしてオーバーコート層の順である。

【0156】[支持体] 支持体の材料としては、紙、合成紙、合成樹脂（例、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン）をラミネートした紙、プラスチックフィルム（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ナイロン、セルローストリアセート）、金属板（例、アルミニウム、アルミニウム合金、10 亜鉛、鉄、銅）、これらの金属がラミネートあるいは蒸着された紙やプラスチックフィルムを用いることができる。感光材料を平版印刷版の製造に用いる場合、好ましい支持体の材料は、アルミニウム板、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、紙および合成紙である。また、ポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートがラミネートされた複合シートも好ましい。特に、寸度安定性の優れた材料を用いることが好ましい。プラスチックフィルムを用いる場合、プラスチックは、高いガラス転移温度を有するこ20 ことが好ましい。アルミニウム支持体は、必要に応じて、表面粗面化処理（砂目たて処理）、酸またはアルカリによる化学的なエッチング、表面親水化処理、陽極酸化処理やアルカリ金属シリケート処理を実施してもよい。

【0157】[剥離促進層] 剥離促進層は、親水性ポリマーおよび重合性化合物を含むことが好ましい。剥離促進層の厚さは、0.05乃至10 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0158】[硬化性層] 硬化性層は重合性化合物または架橋性ポリマーを含む。硬化性層は、重合性化合物の重合または架橋性ポリマーの架橋により硬化する。硬化性層の厚さは、0.1乃至20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.3乃至7 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。30

【0159】[中間層] 各層の間に、中間層を設けることができる。特に感光性層と硬化性層の間に設けることが好ましい。中間層は、親水性ポリマーを含むことが好ましい。中間層の厚さは、0.05乃至10 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0160】[感光性層] 感光性層はハロゲン化銀を含み、画像露光および熱現像によってラジカルを発生させる。発生したラジカルは拡散して硬化性層へ侵入し、硬化性層を硬化させる。感光性層の厚さは、0.1乃至20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至10 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。40

【0161】[オーバーコート層] オーバーコート層は、感光材料を保護するとともに、空気中の酸素の侵入を防いで硬化性層の硬化度を高める機能を有する。オーバーコート層に画像形成を促進する成分（例、塩基性調整剤、還元剤、熱現像促進剤）を添加して、保護機能に加えて、画像形成を促進する機能を付加してもよい。ま50

た、オーバーコート層にマツト剤を添加してもよい。オーバーコート層は、一般に親水性ポリマーを用いて形成する。オーバーコート層の厚さは、0.3乃至20 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、0.5乃至10 $\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。

【0162】[ハロゲン化銀] ハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、あるいは塩臭化銀、塩ヨウ化銀、ヨウ臭化銀、塩ヨウ臭化銀のいずれの粒子も用いることができる。ハロゲン化銀粒子の形状は好ましくは立方体または14面体であるが、規則的な結晶形を有するものに限らず、変則的な結晶形を有するもの、あるいは、それらの複合形でもよい。変則的な結晶形には、じゃがいも状、球状、板状および平板状の結晶形が含まれる。平板状粒子では、一般に粒子径が粒子厚の5倍以上の値になる。

【0163】ハロゲン化銀の粒子サイズについて特に制限はない。0.01 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子も利用可能である。一方、10 $\mu\text{m}$ 程度の大粒子も利用できる。粒子サイズ分布に関しては、単分散粒子の方が多分散乳剤よりも好ましい。単分散乳剤については、米国特許3574628号、同3655394号および英国特許1413748号各明細書に記載がある。ハロゲン化銀粒子の結晶構造は、均一でも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなるものでもよい。層状構造を有していてもよい。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよい。さらに、ハロゲン化銀以外の化合物と接合していてもよい。ハロゲン化銀以外の化合物の例には、ロゲン銀および酸化鉛が含まれる。

【0164】ハロゲン化銀粒子には、他の元素の塩が含まれていてもよい。他の元素の例としては、銅、タリウム、鉛、ビスマス、カドミウム、亜鉛、カルコゲン（例、硫黄、セレンウム、テルリウム）、金および第VI族貴金属（例、ロジウム、イリジウム、鉄、白金、パラジウム）を挙げることができる。これらの元素の塩は、ハロゲン化銀の粒子形成時または粒子形成後に添加して、粒子内に含ませることができる。具体的な方法は、米国特許1195432号、同1951933号、同2448060号、同2628167号、同2950972号、同3488709号、同3737313号、同3772031号、同4269927号各明細書およびリサーチ・ディスクロージャー（RD）誌、第134巻、No. 13452（1975年6月）に記載がある。ハロゲン化銀乳剤の調製時に、イリジウム化合物の水溶液を乳剤に添加することで、イリジウムイオンをハロゲン化銀粒子に導入することができる。水溶性イリジウム化合物の例としては、ヘキサクロロイリジウム（III）酸塩およびヘキサクロロイリジウム（IV）酸塩を挙げることができる。同様に、ロジウム化合物の水溶液を乳剤に添加することで、ロジウムイオンをハロゲン化銀粒子に導入50

しても良い。水溶性ロジウム化合物の例としては、ロジウムアンモニウムクロライド、ロジウムトリクロライドおよびロジウムクロライドを挙げることができる。

【0165】イリジウム化合物またはロジウム化合物を、ハロゲン化銀粒子形成のためのハロゲン化物の水溶液に溶解して用いてもよい。また、イリジウム化合物またはロジウム化合物の水溶液を、粒子が形成される前に添加しても、粒子が形成されている間に添加してもよい。さらに、粒子形成から化学増感処理までの間に添加してもよい。粒子が形成されている間に添加することが特に好ましい。イリジウムイオンまたはロジウムイオンは、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ 乃至 $10^{-3}$ モル用いることが好ましく、 $10^{-7}$ 乃至 $10^{-5}$ モル用いることがさらに好ましい。なお、ロジウム化合物とイリジウム化合物を併用する場合、前者の使用は、後者の使用より前段階であることが好ましい。ハロゲン組成、晶癖、粒子サイズが異なった2種以上のハロゲン化銀粒子を組み合わせて用いることもできる。ハロゲン化銀は乳剤として用いることが好ましい。ハロゲン化銀乳剤は、リサーチ・ディスクロージャー (RD) 誌、No. 17643 (1978年12月)、22~23頁、"I. 乳剤製造 (Emulsion preparation and types)"、および同No. 18716 (1979年11月)、648頁に記載された方法を用いて調製することができる。

【0166】ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熱成後に化学増感を行なうが、化学増感を行なわなくてもよい。比較的低いカブリ値のハロゲン化銀粒子を用いることが好ましい。このような工程で使用される添加剤はリサーチ・ディスクロージャー誌、No. 17643および同No. 18716に記載されている。化学増感剤については、No. 17643 (23頁) およびNo. 18716 (648頁右欄) に、それぞれ記載されている。また、上記以外の公知の添加剤も上記の2つのリサーチ・ディスクロージャー誌に記載されている。例えば、感度上昇剤については、No. 18716 (648頁右欄) に、かぶり防止剤および安定剤については、No. 17643 (24~25頁) およびNo. 18716 (649頁右欄) にそれぞれ記載されている。

【0167】ハロゲン化銀乳剤は、通常、分光増感を行ってから使用する。感光材料に使用する増感色素は、写真技術等において公知のハロゲン化銀の増感色素を用いることができる。増感色素の例としては、シアニン色素、メロシアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素を挙げることができる。増感色素とともに、それ自身、分光増感作用を持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない化合物であって強色増感を示す化合物 (強色増感剤) を乳剤に添加してもよい。

【0168】[有機金属塩] 感光材料の感光性層には、

ハロゲン化銀とともに有機金属塩を添加することができる。このような有機金属塩としては、有機銀塩を用いることが特に好ましい。有機銀塩を形成するのに使用される有機化合物としては、トリアゾール類、テトラゾール類、イミダゾール類、インダゾール類、チアゾール類、チアジアゾール類、アザインデン類、メルカプト基を置換基として有する脂肪族、芳香族または複素環化合物を挙げることができる。また、カルボン酸の銀塩やアセチレン銀も有機銀塩として用いることができる。有機銀塩は2種以上を併用してもよい。有機銀塩は、ハロゲン化銀1モルあたり、 $10^{-5}$ 乃至10モル、好ましくは $10^{-4}$ 乃至1モル使用される。また、有機銀塩の代わりに、それを構成する有機化合物を感光性層に加え、感光性層中でハロゲン化銀と一部反応させて有機銀塩に変換してもよい。

【0169】[還元剤] 還元剤は、ハロゲン化銀を還元する機能または重合性化合物の重合を促進 (または抑制) する機能を有する。上記機能を有する還元剤としては、様々な種類の物質がある。上記還元剤には、ハイドロキノン類、カテコール類、p-アミノフェノール類、p-フェニレンジアミン類、3-ピラゾリドン類、3-アミノピラゾール類、4-アミノ-5-ピラゾロン類、5-アミノウラシル類、4, 5-ジヒドロキシ-6-アミノピリミジン類、レダクトン類、アミノレダクトン類、o-またはp-スルホンアミドフェノール類、o-またはp-スルホンアミドナフトール類、2, 4-ジスルホンアミドフェノール類、2, 4-ジスルホンアミドナフトール類、o-またはp-アシルアミノフェノール類、2-スルホンアミドインダノン類、4-スルホンアミド-5-ピラゾロン類、3-スルホンアミドインドール類、スルホンアミドピラゾロベンズイミダゾール類、スルホンアミドピラゾロトリアゾール類、 $\alpha$ -スルホンアミドケトン類およびヒドラジン類が含まれる。

【0170】上記の還元剤は、特開昭61-183640号、同61-188535号、同61-228441号、同62-70836号、同62-86354号、同62-86355号、同62-206540号、同62-264041号、同62-109437号、同63-254442号、特開平1-267536号、同2-141756号、同2-141757号、同2-207254号、同2-262662号、同2-269352号各公報に記載されている (現像薬またはヒドラジン誘導体として記載のものを含む)。また、還元剤については、T.James 著 "The Theory of the Photographic Process" 第4版、291~334頁 (1977年)、リサーチ・ディスクロージャー誌、Vol. 170、第17029号、9~15頁、(1978年6月)、および同誌、Vol. 176、第17643号、22~31頁、(1978年12月) にも記載がある。また特開昭62-210446号公報記載の感光材料のように、還元剤に代えて

加熱条件下あるいは塩基との接触状態等において還元剤を放出する還元剤プレカーサーを用いてもよい。

【0171】これらの還元剤のうち、酸と塩を形成する塩基性を有するものは、適当な酸との塩の形で使用することもできる。これらの還元剤は、単独で用いてもよいが、上記各公報にも記載されているように、二種以上の還元剤を併用してもよい。二種以上の還元剤を併用する場合における、還元剤の相互作用としては、第一に、いわゆる超加生性によってハロゲン化銀（および／または有機銀塩）の還元を促進すること、第二に、ハロゲン化銀（および／または有機銀塩）の還元によって生成した第一の還元剤の酸化体が共存する他の還元剤との酸化還元反応を経由して重合性化合物の重合を引き起すこと（または重合を抑制すること）が考えられる。ただし、実際の使用時においては、上記のような反応は同時に起り得るものであるため、いずれの作用であるかを特定することは困難である。還元剤はハロゲン化銀1モル当たり0.1乃至10モルの範囲で使用することが好ましく、0.25乃至2.5モルの範囲で使用することがさらに好ましい。

【0172】上記還元剤の種類や量等を調整することで、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分あるいは潜像が形成されない部分のいずれかの部分の重合性化合物を選択的に重合させることができる。還元剤はハロゲン化銀を現像し、自身は酸化されて酸化体になる。この還元剤の酸化体が層内で分解してラジカルを生成する場合、ハロゲン化銀の潜像が形成された部分において重合が起こる。このような還元剤の例としては、ヒドラジン類を挙げることができる。一方、酸化体がラジカルを発生せず（または発生させにくく）、還元剤自身または酸化体が重合抑制機能を有する場合、重合開始剤（ラジカル発生剤）を還元剤とともに含ませることでハロゲン化銀の潜像が形成されない部分（還元剤より、その酸化体の方が重合抑制機能が強い場合）または潜像が形成された部分（還元剤の方が、その酸化体より重合抑制機能が強い場合）に重合が起こる。上記のような機能を有する還元剤の例としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン類およびハイドロキノンを挙げることができる。この場合、以下に述べるような熱重合開始剤または光重合開始剤を感光材料中に添加しておく必要がある。

【0173】〔重合開始剤〕熱重合開始剤は、加熱時に分解して重合性化合物または架橋性ポリマーに付加しうるフリーラジカルを発生することができる化合物である。熱重合開始剤については、高分子学会・高分子実験学編集委員会編「付加重合・開環重合」（1983年、共立出版）の6～18頁および特開昭61-243449号公報に記載がある。熱重合開始剤の例としては、アゾ化合物（例、アゾビス（イソブチロニトリル）、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）および過酸化物を挙げることができる。光重合開始剤

は、露光によって重合性化合物または架橋性ポリマーに付加しうるフリーラジカルを発生することができる化合物である。光重合開始剤については、Oster 他著「Chemical Review」第68巻（1968年）の125～151頁、Kosar 著「Light-Sensitive System」（John Wiley & Sons, 1965年）の158～193頁、特開昭61-75342号公報および特開平2-207254号公報に記載がある。光重合開始剤の例としては、カルボニル化合物、含ハロゲン化合物、光還元性色素と還元剤とのレドックスカップル類、有機硫黄化合物、過酸化物、光半導体および金属化合物を挙げることができる。重合開始剤は重合性化合物1g当り、0.001乃至0.5gの範囲で用いることが好ましく、0.01乃至0.2gの範囲で用いることがさらに好ましい。

【0174】〔重合性化合物〕重合性化合物としては、フリーラジカルによって付加重合しうる化合物、特にエチレン性不飽和基を有する化合物（モノマーまたはオリゴマー）が用いられる。重合性化合物については、特開平5-249667号公報に記載がある。エチレン性不飽和基を有する化合物の例としては、アクリル酸およびその塩、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、無水マレイン酸、マレイン酸エステル類、イタコン酸エステル類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、N-ビニル複素環類、アリルエーテル類、アリルエステル類およびそれらの誘導体を挙げることができる。アクリル酸エステル類もしくはメタクリル酸エステル類が好ましい。アクリル酸エステル類の具体例としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリエステルアクリレートおよびポリウレタンアクリレートを挙げることができる。重合性化合物は硬化性層中に、層の全量に対して3乃至90重量%の範囲で含まれていることが好ましく、15乃至60重量%の範囲で含まれていることがさらに好ましい。二種類以上の重合性化合物を併用してもよい。

【0175】〔硬化性層に含まれるポリマー〕硬化性層には、バインダーとしてポリマーを添加することが好ましい。ポリマーは架橋性を有していても、有してなくてもよい。架橋性ポリマーとしては、エチレン性不飽和基を分子の主鎖中または側鎖中に有するポリマーが好ましく用いられる。架橋性ポリマーは、コポリマーであってもよい。分子の主鎖中にエチレン性不飽和基を有するポリマーの例としては、ポリ-1,4-ブタジエン、ポリ-1,4-イソプレン、天然および合成ゴムを挙げることができる。分子の側鎖中にエチレン性不飽和基を有するポリマーの例としては、ポリ-1,2-ブタジエンおよびポリ-1,2-イソプレンを挙げることができる。

【0176】さらに、アクリル酸またはメタクリル酸のエステルまたはアミドのポリマーであって、それに特定の残基(−COORまたは−CONHRのR基)が結合しているものも、架橋性ポリマーとして利用できる。上記特定の残基(R基)の例としては、 $-(CH_2)_n-CR^2=CR^3R^4$ 、 $-(CH_2O)_n-CH_2CR^2=CR^3R^4$ 、 $-(CH_2CH_2O)_n-CH_2CR^2=CR^3R^4$ 、 $-(CH_2)_n-NH-CO-O-CH_2CR^2=CR^3R^4$ 、 $-(CH_2)_n-O-CO-CR^2=CR^3R^4$ および $-(CH_2CH_2)_2-X$ ( $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1~20のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、 $R^2$ と $R^3$ または $R^4$ は互いに結合して環を形成してもよく、 $n$ は1~10の整数であり、そして $X$ はジシクロペンタジエニル残基である)を挙げることができる。エステル残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ (特開昭64-17047号公報記載のアリル(メタ)アクリレート)のポリマーに相当)、 $-CH_2CH_2O-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2C(CH_3)=CH_2$ 、 $-CH_2CH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2OCOCH=CH-C_6H_5$ 、 $-CH_2CH_2-NHCOO-CH_2CH=CH_2$  および $-CH_2CH_2O-X$ ( $X$ はジシクロペンタジエニル残基)が含まれる。アミド残基の具体例には、 $-CH_2CH=CH_2$ 、 $-CH_2CH_2-1-Y$ ( $Y$ はシクロヘキセン残基)および $-CH_2CH_2-OCO-CH=CH_2$ が含まれる。

【0177】以上のような架橋性ポリマーは、その不飽和結合基にフリーラジカル(重合開始ラジカルまたは重合性化合物の重合過程の生長ラジカル)が付加し、ポリマー間で直接、または重合性化合物の重合連鎖を介して付加重合して、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。あるいは、ポリマー中の原子(例えば不飽和結合基に隣接する炭素原子上の水素原子)がフリーラジカルにより引き抜かれてポリマーラジカルが生成し、それが互いに結合することによって、ポリマー分子間に架橋が形成されて硬化する。非架橋性ポリマー(架橋性のない、または架橋性の弱いポリマー)の例としては、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリエチレン、ポリビニルピリジン、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルピロリドン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、エチルセルロース、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロースおよびセルロースアセテートブチレートを挙げることができる。これらのポリマーの繰り返し単位のうち共重合可能であるものは任意に組み合わせて、コポリマーとして用いることができる。

【0178】具体的なバインダーの例としては、付加重合型の合成ホモポリマーおよびコポリマー(例、種々のビニルモノマーのホモポリマーおよびコポリマー)、縮重合型の合成ホモポリマーおよびコポリマー(例、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル

ポリアミド)を挙げることができる。硬化性層のポリマーの分子量は、1000~50万の範囲であることが好ましい。二種類以上のポリマーを併用してもよい。硬化性層中のポリマーの含有量は、硬化性層全体の10~90重量%であることが好ましく、30~80重量%であることがさらに好ましい。

【0179】[親水性ポリマー]感光材料の感光性層やオーバーコート層のような親水性層は、親水性ポリマーをバインダーとして含む。親水性ポリマーとは、分子構造内に親水性基または親水性結合を有する高分子化合物である。親水性基の例としては、カルボキシル、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルホ、スルホンアミド基、スルホンイミドおよびアミドを挙げることができる。親水性結合の例としては、ウレタン結合、エーテル結合およびアミド結合を挙げることができる。親水性ポリマーとして、水溶性ポリマーまたは水膨潤性ポリマーを用いることが好ましい。水膨潤性ポリマーとは、水に対して親和性を有するが、ポリマーの架橋構造のために、水には完全には溶解しないものを言う。水溶性もしくは水膨潤性のポリマーとしては、天然、合成または半合成の高分子化合物が使用できる。親水性ポリマーについては、特開平5-249667号公報に記載がある。ポリビニルアルコールが特に好ましい親水性ポリマーである。ポリビニルアルコールは、種々のケン化度のものが使用できる。ただし、酸素の透過率を低下させるために、ケン化度を50%以上とすることが好ましく、80%以上とすることがさらに好ましい。

【0180】共重合変性ポリビニルアルコールも使用できる。共重合変性は、酢酸ビニルと他のモノマーとの共重合体をケン化して、変性ポリビニルアルコールを合成する方法である。共重合するモノマーの例としては、エチレン、高級カルボン酸ビニル、高級アルキルビニルエーテル、メチルメタクリレートおよびアクリルアミドを挙げることができる。また、後変性したポリビニルアルコールも使用できる。後変性とは、ポリビニルアルコールの水酸基に対して反応性を有する化合物を用いて、ポリビニルアルコールの合成後に高分子反応によって変性させる方法である。具体的には、ポリビニルアルコールの水酸基を、エーテル化、エステル化あるいはアセタール化により修飾する。さらに、架橋化したポリビニルアルコールを使用することもできる。架橋剤としては、アルデヒド、メチロール化合物、エポキシ化合物、ジイソシアネート、ジビニル化合物、ジカルボン酸類あるいは無機系架橋剤(例、ホウ酸、チタン、銅)を使用することができる。親水性ポリマーの分子量は、3000~50万の範囲が好ましい。親水性ポリマーの使用量は、0.05乃至20g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1乃至10g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。なお、ハロゲン化銀を含む層において、ゼラチンと他の親水性ポリマーを併用する場合は、ハロゲン化銀を含む層

のpHをゼラチンの等電点よりも1.2以下または1.2以上の値に調整することが好ましい。

【0181】[熱現像促進剤]本発明に用いる感光材料は、熱現像を促進し、熱現像処理をより短時間で行うために、熱現像促進剤をいずれかの層に含有してもよい。熱現像促進剤としては、感光材料のいずれかの層に用いられるバインダーに対して室温もしくは加熱時に可塑化作用を有する化合物や、可塑化作用はないが加熱によって層内で熔融しうる化合物であればいずれも使用可能である。感光材料のいずれかの層に用いられるバインダーに対して室温もしくは加熱時に可塑化作用を有する化合物としては、高分子化合物の可塑剤として知られている公知の化合物がすべて使用可能である。このような可塑剤としては、「プラスチック配合剤」大成社、P21-63；「プラスチック・アディティブズ第2版」(Plastics Additives, 2nd Edition) Hanser Publishers, Chap. 5 P251-296；「サーモプラスチック・アディティブズ」(Thermoplastics Additives) Marcel Dekker Inc. Chap. 9 P345-379；「プラスチック・アディティブズ・アン・インダストリアル・ガイド」(Plastics Additives A n Industrial Guide) Noyes Publications, Section-14 P333-485；「ザ・テクノロジー・オブ・ソルベンツ・アンド・プラスティサイザーズ」(The Technology of Solvents and Plasticizers) John Wiley & Sons Inc. Chap. 15 P903-1027；「インダストリアル・プラスティサイザーズ」(Industrial Plasticizers, Pergamon Press)；「プラスティサイザー・テクノロジー第1巻」(Plasticizer Technology Vol.1, Reinhold Publishing Corp.)；「プラスティサイゼーション・アンド・プラスティサイザー・プロセス」(Plasticization a nd Plasticizer Process, American Chemistry)に記載の可塑剤が使用できる。

【0182】好ましい熱現像促進剤としては、グリコール類(例、ジエチレングリコール、ジポリプロピレングリコール)、多価アルコール類(例、グリセリン、ブタンジオール、ヘキサジオール)、糖類、ギ酸エステル、尿素類(例、尿素、ジエチル尿素、エチレン尿素、プロピレン尿素)、尿素樹脂、フェノール樹脂、アミド化合物(例、アセトアミド、プロピオンアミド)、スルファミド類およびスルホンアミド類を挙げることができる。また、上記の熱現像促進剤を2種以上組み合わせて使用することもできる。また、2つ以上の層に分割して添加することもできる。熱現像促進剤の添加量は0.05乃至2g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、0.1乃至1g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。

【0183】[着色剤]ハレーションおよびイラジエーション防止、または硬化画像の着色を目的として、着色剤を感光材料に添加することができる。着色剤としては、硬化性層の硬化反応を著しく妨げたり、ハロゲン化銀の感光性や現像性を著しく妨げたりしない限り、公知

の顔料や染料を使用することができる。着色剤をハレーション防止または画像の着色の目的で使用する場合は、硬化性層に添加するのが好ましい。また、イラジエーション防止の目的で使用する場合は、感光性層に添加するのが好ましい。ハレーションおよびイラジエーション防止のために着色剤を添加する場合は、ハロゲン化銀の感光波長領域の光を吸収できるものが好ましい。着色剤としては、特開昭5-249667号公報、「カラーインデックス便覧」、「染料便覧(有機合成化学協会編、昭和45年)」に記載の顔料または染料を用いることができる。ハロゲン化銀の感度への影響が少ないイラジエーション防止用の染料は、特公昭41-20389号、同43-3504号、同43-13168号および特開平2-39042号各公報、および米国特許3697037号、同3423207号、英国特許1030392号および同1100546号各明細書に記載がある。着色剤の含有量は、0.01乃至2g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましく、0.05乃至1g/m<sup>2</sup>の範囲がさらに好ましい。

【0184】[かぶり防止剤、現像促進剤、安定剤]写真特性を改良するために、かぶり防止剤、銀現像を促進する銀現像促進剤、安定剤等の添加剤をいずれかの層に含有させてもよい。それらの例としては、アゾール類やアザインデン類(リサーチ・ディスクロージャー誌No. 17643、24~25ページ(1978年)記載)、窒素を含むカルボン酸類およびリン酸類(特開昭59-168442号公報記載)、環状アミド(特開昭61-151841号公報記載)、チオエーテル(特開昭62-151842号公報記載)、ポリエチレングリコール誘導体(特開昭62-151843号公報記載)、チオール(特開昭62-151844号公報記載)、アセチレン化合物(特開昭62-87957号公報記載)およびスルホンアミド(特開昭62-178232号公報記載)を挙げることができる。芳香族環(炭素環または複素環)メルカプト化合物も、かぶり防止剤または現像促進剤として好ましく用いられる。芳香族複素環メルカプト化合物、特にメルカプトトリアゾール誘導体が好ましい。メルカプト化合物は、メルカプト銀化合物(銀塩)として感光材料に添加してもよい。これらの化合物の使用量はハロゲン化銀1モル当たり10<sup>-7</sup>モル乃至1モルの範囲である。

【0185】[現像停止剤]本発明において、熱現像時の処理温度および処理時間に対し、常に一定の画像を得る目的で種々の現像停止剤を用いることができる。ここでいう現像停止剤とは、適正現像後、速やかに塩基を中和または塩基と反応して層中の塩基濃度を下げ現像を停止させる化合物または銀および銀塩と相互作用して現像を抑制させる化合物である。具体的には、加熱により酸を放出する酸プレカーサー、加熱により共存する塩基と置換反応を起こす親電子化合物、または含窒素ヘテロ環化合物、メルカプト化合物およびその前駆体等が挙げら

41

れる。熱現像停止剤については、特開昭62-253159号公報、特開平2-42447号および同2-262661号各公報に記載がある。

【0186】〔界面活性剤〕本発明においては、界面活性剤をいずれかの層に添加することができる。界面活性剤は、公知のものが使用できる。例としては、ノニオン活性剤、アニオン活性剤、カチオン活性剤、フッ素活性剤、特開平2-195356号公報に記載の界面活性剤を挙げることができる。特に、ソルビタン類、ポリオキシエチレン類、含窒素界面活性剤が好ましい。

【0187】〔マツト剤〕感光材料の表面または裏面の粘着性を低下させ、感光材料を重ねたときの接着を防止する目的で、感光材料のバック層または最上層にマツト剤を添加することができる。マツト剤としては、親水性ポリマー中に分散が可能な無機または有機の固体粒子が用いられる。このような粒子は、通常の銀塩写真の技術分野で公知である。マツト剤の素材の例としては、酸化物（例、二酸化珪素）、アルカリ土類金属塩、天然ポリマー（例、デンプン、セルロース）および合成ポリマーを挙げることができる。マツト剤の粒径は1~50 $\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。マツト剤は、0.01乃至1g/m\*

42

\*2 の範囲で用いることが好ましく、0.1乃至0.7g/m<sup>2</sup> の範囲で用いることがさらに好ましい。

【0188】〔重合禁止剤〕感光材料の保存中に重合性化合物が重合するのを防止するために、重合禁止剤を硬化性層に添加することができる。従来公知の重合禁止剤が使用可能である。重合禁止剤の例には、ニトロソアミン化合物、尿素化合物、チオ尿素化合物、チオアミド化合物、フェノール誘導体およびアミン化合物が含まれる。

10 【0189】

【実施例】

【実施例1】

感光材料の作成

「プラスチック支持体」ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを支持体として用いた。

【0190】「剥離促進層の形成」下記の組成の液をホモジナイザーを用いて乳化分散した。分散液の粒子サイズは0.3 $\mu\text{m}$ 以下であった。この乳化分散液を上記支持体の上に塗布、乾燥して、乾燥膜厚が0.7 $\mu\text{m}$ の剥離促進層を設けた。

【0191】

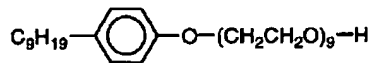
## 剥離促進層塗布液

第1表に示すコポリマー	2g
ポリビニルアルコール（PVA-420、クラレ（株）製、ケン化度：79.5%）の6重量%水溶液	60g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	7.2g
下記の界面活性剤の5重量%水溶液	12g
水	15g

【0192】

【化119】

（界面活性剤）



※

※【0193】「硬化性層の形成」下記の塗布液を、上記剥離促進層の上に塗布、乾燥して、乾燥膜厚が1.2 $\mu\text{m}$ の硬化性層を設けた。

【0194】

## 硬化性層塗布液

第1表に示すコポリマー	3g
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	0.5g
アリルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー（共重合比=83/17）の20重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液	10g
下記の顔料分散液	35g
メチルエチルケトン	89g

【0195】

## 顔料分散液

顔料(カーボンブラック)	第1表に示す塗布量に調整
アリルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー(共重合比=83/17)の	
20重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液	54g
メチルエチルケトン	108g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	105g

【0196】「中間層の形成」下記の組成の液をホモジナイザーを用いて乳化分散した。分散液の粒子サイズは0.3μm以下であった。この乳化分散液を上記硬化性\*10

\*層の上に塗布、乾燥して、乾燥膜厚が0.5μmの中間層を設けた。

【0197】

#### 中間層塗布液

ポリビニルアルコール(PVA-420、クラレ(株)製、ケン化度:79.5%)の6重量%水溶液	60g
下記の界面活性剤の5重量%水溶液	12g
水	15g

【0198】「ハロゲン化銀乳剤の調製」水60ml中にゼラチン24gと臭化カリウム1.0gとを加えて75℃に保温し、硝酸銀40gとを含有する水溶液300mlと、臭化カリウム28gおよびIrCl<sub>6</sub>0.06mgとを含有する水溶液260mlとを同時に15分間添加した。さらに、硝酸銀80gを含有する水溶液600mlと、臭化カリウム56gを含有する水溶液520mlとを同時に20分間添加した。この乳剤を沈降水洗し、脱塩処理した後、チオ硫酸ナトリウム1.6mgおよび塩化金酸2mgを加え化学増感を行なった。さらに、増感色素として、3,3'-ジスルホプロピルナフト[1,2-d]チアゾールナトリウム塩500mgを加えた。次にゼラチンを加え、pH6.2、pAg9.3に調整して、ハロゲン化銀乳剤を得た。

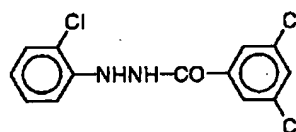
【0199】「還元剤分散液の調製」下記の還元剤の粉※

※末10gをダイノミル分散器を用いてポリビニルアルコールの3重量%水溶液90g中に分散した。還元剤の粒子サイズは約0.4μm以下であった。

【0200】

【化120】

(還元剤)



【0201】「感光性層の形成」下記の塗布液を調製し、上記中間層の上に塗布、乾燥して、乾燥膜厚が1.2μmの感光性層を設けた。

【0202】

#### 感光性層塗布液

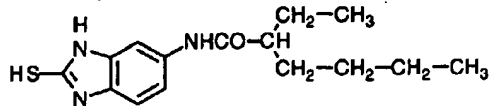
ポリビニルアルコール(PVA-420、クラレ(株)製、ケン化度:79.5%)の6重量%水溶液	70g
上記の還元剤分散液	12g
下記の添加剤1の0.1重量%メタノール溶液	4g
下記の添加剤2の0.036重量%メタノール溶液	21.6g
下記の添加剤3の0.1重量%メタノール溶液	4.2g
臭化カリウムの0.5重量%水溶液	10g
前記の界面活性剤の5重量%水溶液	4g
上記のハロゲン化銀乳剤	4.2g
水	147g

【0203】

【化121】

45

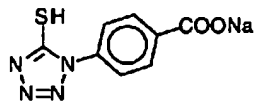
(添加剤1)



【0204】

【化122】

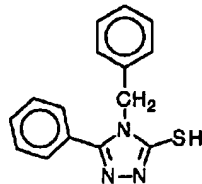
(添加剤2)



【0205】

【化123】

(添加剤3)



20

\*

## オーバーコート層の塗布液

ポリビニルアルコール (PVA-205、クラレ(株)製、ケン化度: 88%)	200 g
の10重量%水溶液	
上記の塩基プレカーサー分散液	10 g
水	10 g

【0210】(画像形成) 得られた感光材料を、オーバーコート層側より488 nmのアルゴンレーザーを用いて画像露光を行なった。この時の照射光量は10 ergs/cm<sup>2</sup>であった。感光材料の裏面に130℃に加熱した熱板を押し当てて60秒間加熱し、熱現像した。次にオーバーコート層の側から剥離を行なった。オーバーコート層のポリビニルアルコール膜と共に、感光性層、中間層および硬化性層の未硬化部が剥離され、支持体上には、硬化性層の硬化部からなる黒色画像が残った。

【0211】(画質の評価) 上記のように得られた画像を100倍ルーペを用いて観察した。硬化性層の未硬化部が画像(硬化部)に付着して残存していると、画像にギザつきや変形が見られる。ギザつきのひどいものは、小点がつかなかつたり大点がつぶれてしまう。これを以下の4段階で評価した。

A: ギザつきがほとんどなく、良好な画像である。

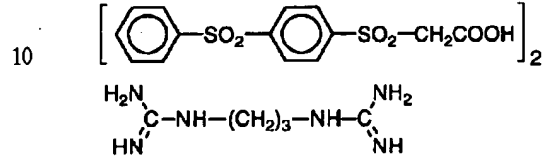
B: 少しギザつきある。

\*【0206】「塩基プレカーサー分散液の調製」下記の塩基プレカーサーの粉末250 gをダイノミル分散器を用いてポリビニルアルコールの3重量%水溶液750 g中に分散した。塩基プレカーサーの粒子サイズは、約0.4 μm以下であった。

【0207】

【化124】

(塩基プレカーサー)



【0208】「オーバーコート層の形成」以下の塗布液を調製し、上記感光性層の上に塗布、乾燥して、乾燥膜厚が約3.7 μmのオーバーコート層を設けた。

【0209】

30※C: 画像のギザつきが悪い。

D: 画像のギザつきが非常に悪い。

【0212】(耐刷性の評価) 上記のように得られた画像を印刷版として用いて、印刷を行なった。2000枚印刷後の印刷物を観察した。試料の画像強度の弱いものは、10枚目の印刷物と比べて、小点がつかなかつたり、大点の濃度が低下してします。これを以下の4段階で評価した。

A: 10枚目の印刷物と同等の良好な画像である。

B: 10枚目の印刷物よりも若干劣る。

C: 小点のつきが劣化したり、大点の濃度が低下し、10枚目の印刷物よりも明らかに劣る。

D: 小点がほとんどつかず、大点の濃度も非常に低い。

【0213】以上の結果を下記第1表に示す。

【0214】

【表1】

第1表

試料番号	コポリマー	顔料塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	画質 評価	耐刷性 評価
	剥離促進層 硬化性層 curable layer.			

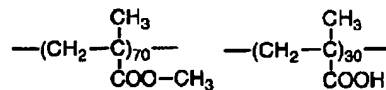


101	CP-x	CP-x	0.2	D	A
102	CP-y	CP-y	0.4	C	B
103	CP-y	CP-y	0.6	B	C
104	CP-x	CP-x	0.8	A	D
105	CP-3	CP-3	0.2	A	A
106	CP-8	CP-8	0.2	B	A
107	CP-15	CP-15	0.2	A	A
108	CP-19	CP-19	0.2	A	A
109	CP-22	CP-22	0.2	A	A
110	CP-27	CP-27	0.2	A	A
111	CP-29	CP-29	0.2	B	A
112	CP-34	CP-34	0.2	A	A
113	CP-39	CP-39	0.2	A	A

【0215】

【化125】

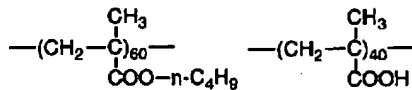
CP-x



【0216】

【化126】

CP-y



【0217】第1表に示される結果から明らかなように、本発明に従うコポリマーを使用した試料(105~113)では、耐刷性を低下させることなく、画質が向上している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法に用いる感光材料の好ましい態様を示す断面模式図である。

【図2】本発明の画像形成方法の画像露光の工程を示す断面模式図である。

【図3】本発明の画像形成方法の熱現像の工程を示す断面模式図である。

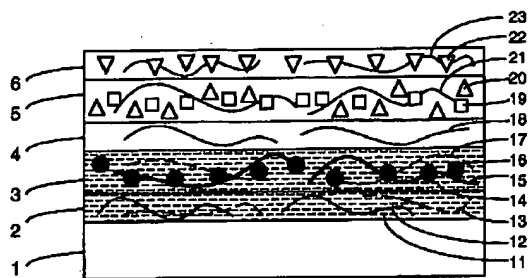
【図4】本発明の画像形成方法の剥離の工程を示す断面\*

\* 模式図である。

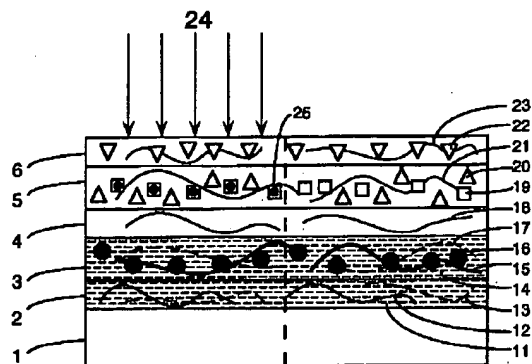
【符号の説明】

- 1 支持体
- 2 剥離促進層
- 3 硬化性層
- 4 中間層
- 5 感光性層
- 6 オーバーコート層
- 11、14 重合性化合物
- 12、18、21、23 親水性ポリマー
- 13、17 本発明のコポリマー
- 15 架橋性ポリマー
- 16 顔料
- 19 ハロゲン化銀
- 20 還元剤
- 22 塩基プレカーサー
- 24 光
- 25 ハロゲン化銀の潜像
- 26 熱
- 27 塩基
- 28 銀画像
- 29 還元剤の酸化体ラジカル
- 30 硬化性層の硬化部
- 31 剥離促進層の露光部

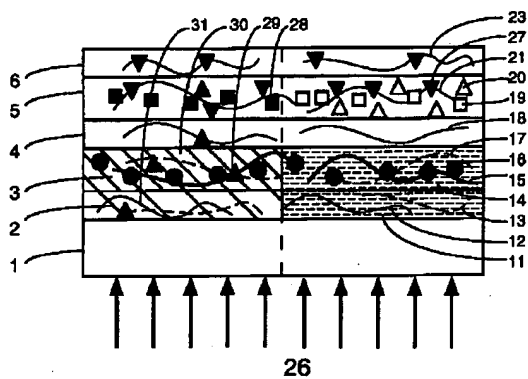
【図1】



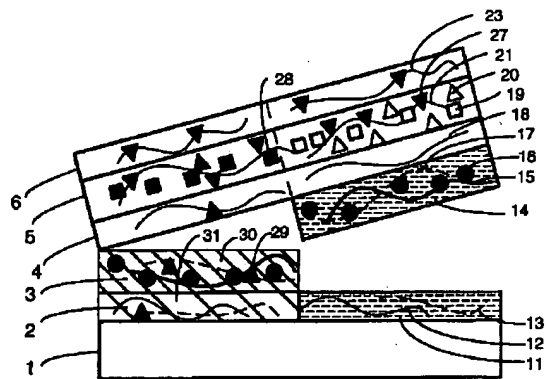
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/11

識別記号

503

庁内整理番号

FI

G03F 7/11

技術表示箇所

503

(72)発明者 荒井 勉

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内